

Einbinden organischer Schadstoffe durch Zementverfestigung

Fixation of harmful organic substances by stabilization with cement

Fixation de substances organiques toxiques par la stabilisation du ciment

Wolfram Rechenberg, Gerhard Spanka und Gerd Thielen, Düsseldorf

Übersicht

Teerstraßenaufbruch kann Phenole und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe als umweltrelevante Bestandteile enthalten. Um zu prüfen, ob diese Stoffe durch Verfestigen mit Zement immobilisiert werden können, wurden sowohl Modelluntersuchungen mit Zementsteinen, die aus einem PZ 35 F und phenolhaltigem Anmachwasser mit unterschiedlichen Wasserzementwerten hergestellt wurden, als auch Auslaugversuche an unverfestigtem und verfestigtem Teergranulat durchgeführt.

In dichtem Zementstein war das Phenol weitgehend immobilisiert und wurde dementsprechend nur sehr wenig ausgelaugt. Die Auslaugrate nahm mit steigendem Wasserzementwert zu. Wurden die Proben vor der Elution gebrochen, so stieg die Auslaugrate an, weil Oberflächen freigelegt wurden, die zuvor durch das Verfestigen vor dem Auslaugen geschützt waren. Dies zeigt, daß Eignungsprüfungen an verfestigten, nachträglich wieder zerkleinerten Materialien den in der Praxis vorliegenden Gegebenheiten nicht gerecht werden.

Die ergänzenden Untersuchungen, bei denen Teersplitt mit Zement verfestigt wurde, zeigten ähnliche Ergebnisse. Die im Teer enthaltenen Phenole und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) wurden weitgehend durch die Zementverfestigung immobilisiert und dementsprechend wenig ausgelaugt. Von den 6 PAKs, die nach der Trinkwasserverordnung zu ermitteln sind, konnten lediglich noch sehr geringe Mengen Fluoranthen im Eluat bestimmt werden.

Abstract

Broken material from tarred roads can contain phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons as environmentally relevant constituents. In order to check whether these substances can be immobilized by

stabilization with cement, model investigations were carried out with hardened cement pastes with different water/cement ratios which had been produced with a Portland Cement type PZ 35 F and mixing water containing phenol. Leaching trials were also carried out on non-stabilized and stabilized tarred granules.

The phenol was largely immobilized in the impermeable hardened cement paste, so only very little was leached out. The leaching rate increased with increasing water/cement ratio. If the sample was crushed before elution then the leaching rate increased because surfaces were exposed which had previously been protected from leaching by the stabilization. This shows that suitability testing on stabilized and subsequently crushed materials does not conform to the conditions found in practice.

The extended investigations in which tarred chippings were stabilized with cement showed similar results. The phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contained in the tar were largely immobilized by cement stabilization and correspondingly small quantities were leached out. Of the 6 PAHs for which testing is required by the drinking water regulations of Germany it was only possible to measure very small quantities of fluoranthene in the eluate.

Abrégé

Le matériau concassé en provenance de routes asphaltées peut contenir des phénols et des hydrocarbures aromatiques polycycliques comme composants susceptibles de nuire à l'environnement. En vue de savoir si ces matériaux peuvent être immobilisés par stabilisation dans le ciment, des recherches modèles ont été entreprises avec des pâtes de ciment durcies présentant des rapports eau/ciment différents qui avaient été produits avec un ciment Portland du type PZ 35 F mélangé avec de l'eau contenant du phénol. Des essais de lessivage ont également été entrepris sur des granules de goudron non stabilisés et stabilisés.

Le phénol a été largement immobilisé dans la pâte de ciment durcie étanche, et il n'y a en conséquence eu que peu de lessivage. Le taux de lessivage a augmenté proportionnellement à l'augmentation du rapport eau/ciment. Si les éprouvettes ont été brisées avant l'éluion, le taux de lessivage augmentait aussi du fait que des surfaces qui avaient antérieurement été protégées de la lessivage par la stabilisation avaient été exposées. Ceci prouve que les tests d'aptitude sur des matériaux stabilisés et concassés par la suite ne sont pas conformes aux conditions existant dans la pratique.

Les investigations complémentaires au cours desquelles des éclats de goudron ont été stabilisés au ciment ont fourni des résultats similaires. Les phénols et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans le goudron ont été largement immobilisés par la stabilisation du ciment, ce qui a fait que de faibles quantités seulement ont été lessivées. Sur les 6 HAP pour lesquels la législation allemande en matière d'eau potable prévoit un test, de très faibles quantités de fluoranthène seulement ont été décelées dans les éluats.

1 Einleitung

Die in den privaten Haushalten und der Industrie anfallenden Abfälle müssen entsorgt werden. Für die Entsorgung ist das Abfallgesetz maßgebend [1]. Nach diesem Gesetz ist der Anfall von Abfällen aller Art zu minimieren. Der unvermeidliche Restanteil ist möglichst wiederzuverwenden oder zu verwerten; nur der Anteil, der aus ökologischen oder ökonomischen Gründen nicht weiterverwendet werden kann, darf deponiert werden.

In der Bundesrepublik fielen im Jahr 1987 je Einwohner rd. 2 t an Bodenaushub, Bauschutt und Straßenaufbruch an. Davon wird derzeit nur ein geringer Teil einer weiteren Nutzung zugeführt. Bei der Erneuerung von Straßen fallen jährlich etwa 10 Mill. t Altasphalt an, von denen derzeit nur etwa 4 Mill. t als Heißmischgut erneut eingebaut werden [2-4]. Eine kleinere Teilmenge wird ungebunden verwertet. Der überwiegende Rest von über 5 Mill. t wird weiterhin deponiert.

Die Verwertung von ausgebauten Asphalten kann ebenso wie ihre Deponierung erschwert werden, wenn die Straße ursprünglich mit Teer oder Pech gebaut wurde. Diese Stoffe wurden in der Vergangenheit in fast allen Bereichen des Straßenbaus z.B. als Tränkspritzung, als Bindemittel für Sand, als Antipetrolbeschichtung für Asphaltdeckschichten (Pechschlämme) oder als Carbobitumen (Gemisch aus Teer und Bitumen) eingesetzt [5].

Bitumen enthält nach heutiger Kenntnis nur geringe Mengen an Schadstoffen. Es ist allerdings in der MAK-Werteliste als Stoff mit begründetem Verdacht einer karzinogenen Wirkung aufgeführt [6]. Teer entsteht bei der Verkokung von organischen Stoffen, wie z.B. Braun- oder Steinkohle, aber auch bei der Pyrolyse von Hausmüll oder Kunststoffabfällen [5]. Der Destillationsrückstand von Teeren wird als Pech bezeichnet [5]. In Teer und Pech kommen beträchtliche Mengen an Phenolen sowie an verschiedenen polycyclischen aromatischen und heterocyclischen Kohlenwasserstoffen vor, die sich teilweise im Tierexperiment als karzinogen erwiesen haben [5, 7]. Die Abgabe solcher Verbindungen aus dem geschlossenen, weitgehend wasserdichten Gefüge einer Asphaltstraße ist gering [8]. Eine Belastung des Grundwassers durch Inhaltsstoffe einer Asphaltstraße dürfte daher in der Regel nicht eintreten.

Bei Straßenerneuerungen werden häufig alle gebundenen Schichten aufgenommen und zerkleinert. Dabei entstehen neue, relativ große Oberflächen, aus denen die mit dem Teer eingebrachten Schadstoffe durch Wasser oder andere flüssige Medien ausgelaugt werden können. Daraus folgt, daß teerhaltiger Straßenaufbruch umgehend und möglichst vollständig wieder in ein geschlossenes, wasserdichtes Gefüge eingebunden werden muß, um die durch den Aufbruch bedingte Mobilität der Schadstoffe rückgängig zu machen.

Aus straßenbautechnischer Sicht können die teerhaltigen Ausbaumassen sowohl mit den im Straßenbau üblichen Heißeinbauverfahren als auch mit „kalten“ Verfahren zu Tragschichten verfestigt werden. Die Wiederverwendung durch Heißeinbau ist aus Gründen einer Umweltbelastung sehr bedenklich, weil Teerinhaltstoffe dabei verdampfen und unkontrolliert freigesetzt werden können [6, 9]. Dadurch können kritische Arbeitsplatzbedingungen an den Mischanlagen

gen und an den Einbaustellen hervorgerufen werden. In der Praxis wird teerhaltiger Straßenaufbruch daher zunehmend nach „kaltem“ Verfahren mit Zement, mit Bitumenemulsion oder einem Gemisch aus Zement und Bitumenemulsion verfestigt [6]. So sind Versuchsstrecken gebaut worden, die bis zu 100% Altasphalt als Zuschlag enthalten. Die dabei gewonnenen Erfahrungen erlauben den Schluß, daß die Wiederverwendung solcher Aufbruchmaterialien aus bautechnischer Sicht als gelöst gelten kann [3].

Neben bautechnischen Anforderungen, die die verfestigten Abfallstoffe zu erfüllen haben, muß sichergestellt werden, daß die darin enthaltenen umweltrelevanten Schadstoffe während der Nutzung durch anstehendes Wasser allenfalls nur in unschädlich kleinen Mengen ausgelaugt werden. Allgemein anerkannte Prüfverfahren, mit denen die Immobilisierung von Schadstoffen bewertet werden kann, liegen noch nicht vor [6]. Sie werden jedoch derzeit in verschiedenen Gremien beraten. Auch über die Art der Bindung organischer Substanzen durch Zement liegen bislang keine zuverlässigen Kenntnisse vor.

2 Einbindung von Schadstoffen durch Zementverfestigung

Schadstoffbelastete Sekundärstoffe, wie z.B. Schlacken und Aschen aus Müllverbrennungsanlagen oder mit organischen Inhaltsstoffen belastete Sekundärstoffe, wie z.B. teerhaltiger Straßenaufbruch, lassen sich mit Zement zu einem steinartigen monolithischen Block verfestigen.

Die Immobilisierung der Schadstoffe beruht erstens auf der Einkapselung in einem festen und dichten Gesteinsgefüge. Der künstliche, durch Zementverfestigung herzustellende Stein muß ausreichend fest und über lange Zeiträume in seiner Struktur gegen Umwelteinflüsse beständig sein. Die zuverlässige Einkapselung der Schadstoffe ist dann gegeben, wenn die Struktur des verfestigten Materials ausreichend dicht ist, so daß die inneren Oberflächen dem direkten Angriff des auslaugenden Mediums entzogen sind [3, 10, 11]. Durch eine Versiegelung der äußeren Oberflächen können die inneren Oberflächen auch vor einem indirekten Angriff des auslaugenden Mediums geschützt werden. Wie die im folgenden beschriebenen Untersuchungen zeigen, sind die durch Kapillar- und Diffusionstransport pro Zeiteinheit eluierbaren Schadstoffanteile bei ausreichend dichten Verfestigungen jedoch so gering, daß eine Oberflächenversiegelung nicht erforderlich ist, um schädigende Anreicherungen von Schadstoffen im Boden und Grundwasser auszuschließen.

Die Einbindung der Schadstoffe beruht zweitens auf der Bindung der Schadstoffe an die Feststoffe. Dabei sind folgende Bindungsarten zu unterscheiden:

- der Einbau in das Kristallgitter der Hydratphasen,
- die chemische Bindung an der Oberfläche der Hydratphasen und
- die physikalische Adsorption an der Oberfläche der Hydratphasen.

3 Verfahren zur Beurteilung des Elutionsverhaltens

3.1 Schüttelverfahren

Derzeit liegt kein allgemein anerkanntes Prüfverfahren für die Eluierbarkeit von Festkörpern vor [6], jedoch ist ein Schüttelverfahren für die Elution von Schlämmen und Sedimenten nach DIN 38414, Teil 4 (DEV S4), genormt [12]. Dieses Verfahren wird in Ermangelung anderer Verfahren ebenfalls zur Prüfung von Stückgut angewandt [13]. Bild 1 zeigt schematisch eine Apparatur für die Elution nach diesem Verfahren. Für die Prüfung wird eine Probenmenge von 100 g in einer 2-l-Flasche mit 1000 ml Wasser versetzt und 24 Stunden über Kopf gedreht oder geschüttelt. Die Probe soll unbehandelt eingesetzt werden, jedoch läßt die Norm auch eine Zerkleinerung auf eine Korngröße unter 10 mm zu. In der Praxis, z.B. bei der Bewertung von Abfällen für die Zuordnung nach Deponieklassen, ist es mittlerweile üblich, alle Stoffe vor der Prüfung zu zerkleinern [14].

Es wurde zuvor bereits darauf hingewiesen, daß eine solche Zerkleinerung der Beurteilung dichter, zementverfestigter anorganischer Abfallstoffe nicht gerecht wird [15-20]. In den hier vorgestellten Untersuchungen wurde das DEVS4-Verfahren im wesentlichen zur Beurteilung des zu verfestigenden Teergranulats verwendet. Weiterhin wurden damit auch zerkleinerte, schadstoffbelastete Verfestigungsprodukte untersucht, um eine Anbindung an frühere Untersuchungsreihen [16] mit anorganischen Schadstoffen zu erhalten. Dies war auch deshalb notwendig, weil nicht bekannt war, ob sich organische Schadstoffe bei der Einbindung anders als anorganische verhalten.

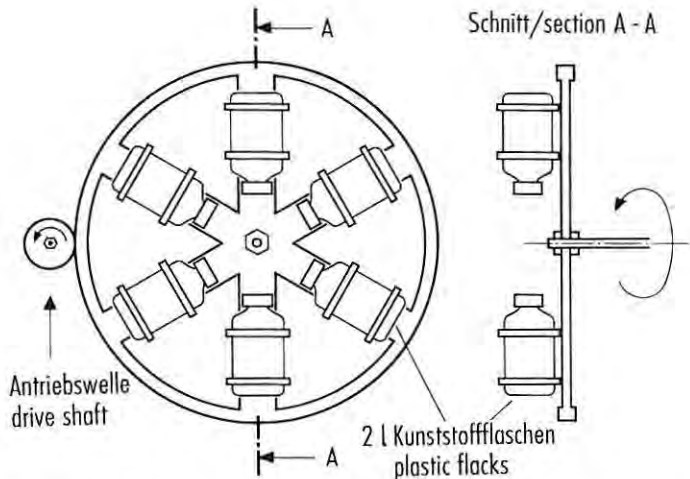


Bild 1 Apparatur für die Elution von Schlämmen oder Sedimenten nach DIN 38 414, Teil 4 (DEV S4)

Fig. 1 Apparatus as specified in DIN 38414, Part 4 (DEV S4), for elution of slurries or sediments

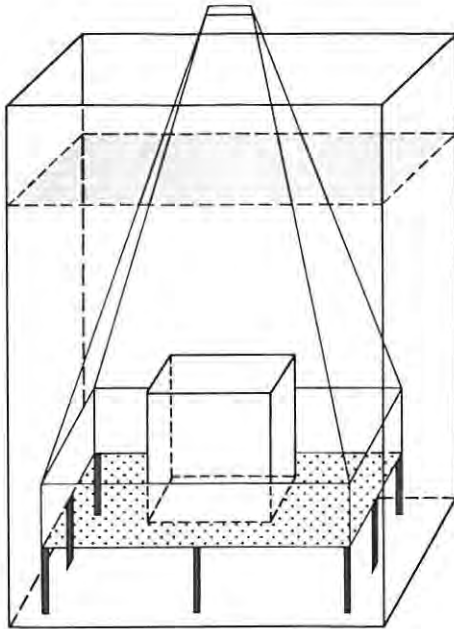


Bild 2
Schematische
Darstellung eines
Troggs mit Einsatz zur
Elution von verfestig-
ten Körpern und
stückigem Ausgangs-
material

Fig. 2
Diagrammatic
representation of a
trough with internal
fitting for elution of
stabilized bodies and
materials in lump form

3.2 Trogverfahren

Das Auslaugverhalten zementverfestigter Körper kann durch ein analog DIN 38414, Teil 4 (DEV S4), entwickeltes Trogverfahren wesentlich realistischer beurteilt werden. Bild 2 zeigt einen Trog mit Einsatz, auf dessen Gewebe stückiges Gut oder Prüfkörper, wie z.B. Zylinder oder Würfel, ausgelaugt werden können. Der wesentliche apparative Unterschied zum Verfahren nach Abschnitt 3.1 besteht darin, daß hier nur das im Trog befindliche Wasser und nicht die ganze Apparatur bewegt wird. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist darin zu sehen, daß ungebrochene Prüfkörper eluiert werden können. Dadurch wird ein Vergleich des Elutionsverhaltens stückigen Materials vor und nach einer Verfestigung möglich. Aus einem solchen Vergleich kann die Wirkung der Verfestigung abgeleitet und beurteilt werden. Die Größe des Prüfkörpers ist dabei lediglich durch das Volumen des Trogs begrenzt. Bleibt man bei dem Feststoff/Wasservolumen-Verhältnis von 1:10, wie bei dem Schüttelverfahren, so ist das Prüfkörpergewicht bei einem Trogvolumen von rd. 25 l mit etwa 2,5 kg festgelegt. Für das Trogverfahren werden derzeit in einem Arbeitskreis der Forschungsgesellschaft für das Straßen- und Verkehrswesen Verfahrensanweisungen erarbeitet.

3.3 Durchflußverfahren

Die Immobilisierung von Schadstoffen in einem verfestigten Körper hängt maßgeblich von der Dichtigkeit des Körpers ab [15-20]. Die Dichtigkeit von porösen Feststoffen wird häufig mit Gaspermeationsverfahren geprüft [21]. Dazu wird der Gaspermeationskoeffizient an trockenen Proben bestimmt. Im Zusammenhang mit der

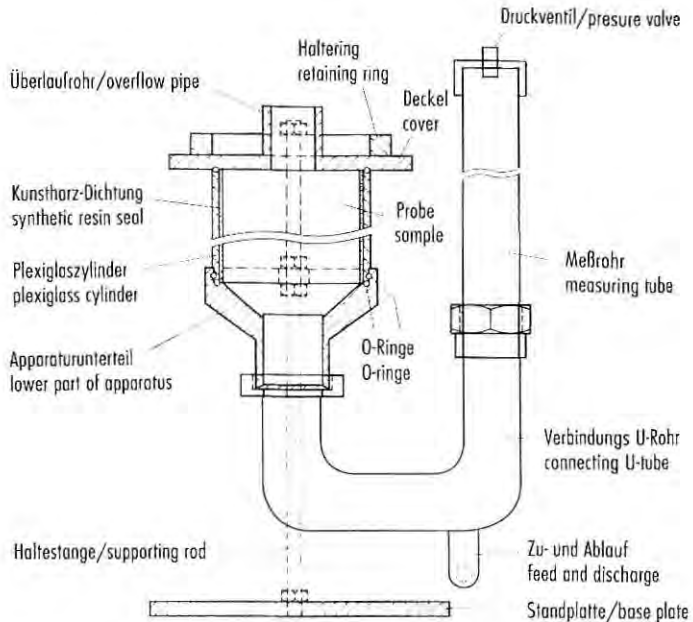


Bild 3 Apparatur zur Prüfung der Durchlässigkeit zementverfestigter Stoffe
 Fig. 3 Apparatus for testing the permeability of cement-stabilized substances

Auslaugbarkeit durch Wasser eignet sich auch eine Durchflußapparatur, die im Bild 3 schematisch dargestellt ist [15].

Mit dieser Apparatur erhält man als wichtigste Größe den Durchlässigkeitsbeiwert des verfestigten Materials. Über das U-Rohr kann Wasser mit einem Druck bis zu 4 bar durch den in ein Plexiglasrohr eingeklebten Prüfkörper gepreßt und daraus der Durchlässigkeitsbeiwert bestimmt werden. Aus diesem Wert kann zusätzlich zum Trogversuch indirekt eine Aussage über die vom Auslaugmedium durch Permeation unter künstlich erhöhten Drücken erreichbare innere Oberfläche abgeleitet werden, wenn das gewonnene Eluat auf seinen Schadstoffgehalt hin analysiert wird [15-20].

Unter Zuhilfenahme des in einer Durchflußapparatur bestimmbareren Durchlässigkeitsbeiwerts kann eine für die langfristig sichere Einbindung von Schadstoffen ausreichende Gefügedichtigkeit definiert werden. Fordert man z.B., daß die inneren Oberflächen verfestigter Körper nur über Diffusions- oder Kapillartransporte vom auslaugenden Medium erschlossen werden dürfen, dann darf es unter praxisüblichen äußeren Drücken zu keiner Sickerströmung des auslaugenden Mediums durch den verfestigten Körper kommen. Dies kann z.B. in einem Kurzzeitversuch unter erhöhtem Druck zeitrafend nachgewiesen werden. Bisherige Untersuchungen zeigen, daß ein Durchlässigkeitsbeiwert von 10^{-9} m/s — bestimmt in der Durchflußapparatur — eine ausreichende Forderung an die Gefügedichtigkeit darstellt [15-20].

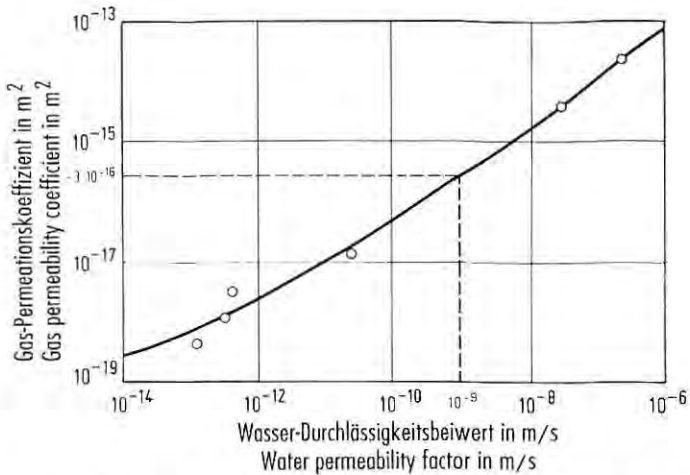


Bild 4 Zusammenhang zwischen dem Gaspermeabilitätskoeffizienten in m^2 und dem Durchlässigkeitsbeiwert für Wasser in m/s . Nach [22]

Fig. 4. Relationship between gas permeability coefficients in m^2 and the permeability factor for water in m/s . According to [22].

Zur Definition ausreichender Gefügedichtigkeit wird, wie zuvor erwähnt, häufig auch der relativ einfach an vorgetrockneten Proben meßbare Gaspermeabilitätskoeffizient [21] herangezogen. Bild 4 zeigt für unterschiedliche Betonzusammensetzungen den Zusammenhang zwischen dem Gas-Permeationskoeffizienten und dem Durchlässigkeitsbeiwert für Wasser [22]. So entspricht beispielsweise ein Gas-Permeationskoeffizient von rd. $3 \cdot 10^{-16} m^2$ einem Durchlässigkeitsbeiwert von $10^{-9} m/s$ (gestrichelte Linien). Daraus geht hervor, daß verfestigte Körper mit einem Gas-Permeationskoeffizienten von kleiner $10^{-15} m^2$ für eine langfristig sichere Einbindung von Schadstoffen eine ausreichende Gefügedichtigkeit aufweisen.

4 Untersuchungen an Zementstein

4.1 Vorbemerkungen

Um einige generelle Fragen zur Bindung organischer Schadstoffe im Zementstein zu klären, wurden Versuche mit Phenol (C_6H_5OH) als Modellsubstanz durchgeführt. Dafür wurden Zementsteine mit unterschiedlichen Wasserzementwerten hergestellt. Als Modellsubstanz wurde Phenol gewählt, weil es als Grundkörper der Klasse der Phenole über eine gute Wasserlöslichkeit von rd. 80 g/l verfügt [23]. Diese Versuche dienten weiterhin der Frage, inwieweit die Löslichkeit des Phenols in alkalischen Lösungen zunimmt und dieses dadurch bei Einwirkung auslaugender Medien in erhöhtem Maß mobilisiert werden kann [9]. In Vorversuchen war der Einfluß des Phenols auf das Erstarren geprüft worden. Bis zu einer Phenolkonzentration von 1000 mg/l im Anmachwasser wurde das Erstarren nicht beeinflusst. Diese Feststellung wurde in anderen Untersuchungen bestätigt [24].

4.2 Prüfkörper

Als Prüfkörper wurden Zylinder mit einem Durchmesser von 100 mm hergestellt. Dazu wurden ein Portlandzement PZ 35 F und Wasserzementwerte von 0,40 bis 0,60 gewählt. Das Anmachwasser enthielt stets 1000 mg Phenol je Liter. Zum Vergleich wurden auch Mischungen ohne Phenol hergestellt. Die Zementleime wurden 28 Tage bei 20°C in vollständig verschlossenen Behältern gelagert. Dadurch wurden Verdampfungsverluste an Phenol und/oder Wasser während der Vorlagerung verhindert. Unmittelbar vor der Prüfung wurden die Zylinder trocken auf eine Höhe von 100 mm geschnitten.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Löslichkeit des Phenols

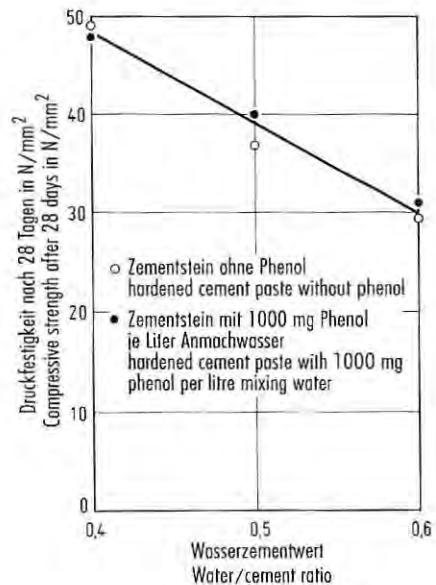
Die Löslichkeit des Phenols in Wasser nimmt, wie eigene Untersuchungen zeigten, in einer Portlandzementsuspension tatsächlich von 80 g/l auf etwa 130 g/l zu. Aus den im folgenden dargelegten Ergebnissen geht jedoch hervor, daß die erhöhte Löslichkeit praktisch keinen Einfluß auf das Elutionsverhalten von Phenol in zementverfestigten Gesteinen ausübt.

4.3.2 Druckfestigkeit

Die an den zylindrischen Probekörpern ermittelten Druckfestigkeiten sind in Bild 5 dargestellt. Daraus geht hervor, daß das Phenol keinen Einfluß auf die Druckfestigkeit ausübt, was bedeutet, daß die Festigkeit der Prüfkörper von den bekannten Einflüssen wie Wasserzementwert und Hydratationsgrad des Zements abhängt [25,26], nicht jedoch vom Phenolgehalt.

Bild 5
Druckfestigkeiten von Zementsteinzylindern in Abhängigkeit vom Wasserzementwert

Fig. 5
Compressive strengths of cylinders made of hardened cement paste, as a function of the water/cement ratio



4.3.3 Kurzzeitelution

Ein Teil der nach Abschnitt 4.2 hergestellten Zementsteinzylinder wurden auf einen vollständigen Durchgang durch das Prüfsieb 10 mm nach DIN 4188, Teil 1 [27], gebrochen. Jeweils 100 g des zerkleinerten Materials wurden mit 1 l Wasser versetzt und nach DEVS4 (Abschnitt 3.1) bzw. nach dem Trogverfahren (Abschnitt 3.2) eluiert. Zusätzlich wurde ein unveränderter Zementsteinzylinder nach dem Trogverfahren ausgelaugt. Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind in Tafel 1 zusammengestellt.

Aus Tafel 1 geht zunächst hervor, daß die ausgelaugte Phenolmenge mit steigendem Wasserzementwert, d.h. mit zunehmender Porosität des Zementsteins, unabhängig vom Prüfverfahren zunimmt. Aus gebrochenem Probenmaterial mit einer Korngröße unter 10 mm ergab sich im Eluat eine Phenolkonzentration von 18,4 bis 18,8 mg/l, im Mittel 18,6 mg/l, wenn der Wasserzementwert 0,40 betrug. Stieg der Wasserzementwert auf 0,50 an, so wurden 24,2 bis 26,1 mg Phenol/l, im Mittel 25,2 mg/l, ausgelaugt. Wurde der Wasserzementwert auf 0,60 gesteigert, so nahm auch die ausgelaugte Phenolmenge auf 30,4 bis 30,9 mg/l, im Mittel 30,7 mg/l, zu. Die Ergebnisse zeigen auch, daß bei einer Auslaugung gebrochener Proben zwischen den Ergebnissen nach DEVS4- und dem Trogverfahren nur vernachlässigbare Unterschiede bestehen. Im Gegensatz zu den verhältnismäßig hohen Auslaugraten an gebrochenen Proben wurden aus den unzerkleinerten Zementsteinzylindern in Abhängigkeit vom Wasserzementwert nur 0,7 bis höchstens 1,4 mg/l ausgelaugt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß 100 g der gebrochenen Materialien nur 30 bis 40 mg Phenol enthielten, während in den unveränderten Zylindern 430 bis 530 mg Phenol vorlagen.

Zum Verständnis des Auslaugverhaltens sei noch auf folgendes hingewiesen. Sowohl im Schüttel- als auch im Trogverfahren kommen zuerst die unmittelbar zugänglichen äußeren Oberflächen des gebrochenen bzw. ungebrochenen Guts mit dem auslaugenden Medi-

Tafel 1 Phenolkonzentration im Eluat nach unterschiedlichen Verfahren, bestimmt an gebrochenem und ungebrochenem Zementstein; Angaben in mg/l bzw. in % des Gesamtgehalts an Phenol (in Klammern)

Table 1 Phenol concentration in the eluate obtained by different methods, measured on crushed and uncrushed hardened cement paste; data in mg/l or in % of the total phenol content (in brackets)

Elutionsverfahren	Probenvorbereitung	Wasserzementwert		
		0,40	0,50	0,60
DEV S4	gebrochen < 10 mm	18,4 (64,4)	24,2 (72,6)	30,4 (81,1)
	gebrochen < 10 mm	18,8 (65,8)	26,1 (78,3)	30,9 (82,4)
Trog	Zylinder unverändert	0,7 (2,4)	0,9 (2,8)	1,4 (3,7)

um in Kontakt, und die dabei zugänglichen, löslichen Schadstoffe werden eluiert („wash off“). Anschließend werden die durch Kapillar- und Diffusionstransporte erschlossenen inneren Oberflächen dem auslaugenden Medium ausgesetzt. Wegen der großen Unterschiede in der Größe dieser Oberflächen und in der zeitlichen Zugänglichkeit liegt die Erstelution im allgemeinen deutlich über den späteren Auslaugraten [28].

Der Diffusionsstrom eines aus einem Festkörper austretenden Stoffes wird durch dessen Konzentrationsdifferenz zwischen dem Festkörper und dem auslaugenden Medium, durch die Größe der äußeren Oberfläche des Festkörpers und durch seine Dichtigkeit bestimmt [29]. Die Phenolkonzentration in den geprüften Zementsteinen war bei einheitlichem Wasserzementwert konstant. Sie stieg jedoch mit zunehmendem Wasserzementwert an. Zum Vergleich wurden die ausgelaugten Phenolmengen nach Tafel 1 auf die insgesamt in den Proben vorhandenen Phenolmengen bezogen und in Tafel 1 eingeklammert mit aufgeführt.

Aus Tafel 1 geht auch hervor, daß das Eluieren einer gebrochenen Probe nach DEVS4 oder nach dem Trogverfahren nur zu vernachlässigbar kleinen Unterschieden führt. Beide Verfahren können daher, zumindest für das hier verwendete Material, als gleichwertig angesehen werden.

Als wesentlich sind jedoch die Unterschiede im Elutionsverhalten zwischen den ursprünglichen Zylindern und den daraus gebrochenen Proben hervorzuheben. Die Zylinder mit einem Gewicht von etwa 1,5 kg wiesen eine äußere Oberfläche von 460 cm² auf. Für das auf eine Korngröße unter 10 mm zerkleinerte Material wurde die äußere Oberfläche für eine Masse von 100 g aus der zuvor experimentell ermittelten Kornverteilung zu 5300 cm² berechnet [30,31]. Aus den Zylindern wurden in Abhängigkeit vom Wasserzementwert nur 2,4 bis 3,7% der insgesamt vorhandenen Phenolmenge ausgelaugt. Durch die beim Zerkleinern geschaffene über zehnmal größere Oberfläche stieg die ausgelaugte Menge auf rd. 64 bis 82% der insgesamt vorhandenen Phenolmenge, d.h. auf einen mehr als zwanzigfachen Wert an.

Diese Ergebnisse zeigen, daß Prüfverfahren, bei denen das gezielt hergestellte, weitgehend dichte Gefüge vor der Untersuchung wieder mechanisch zerstört wird, für eine praxisgerechte Beurteilung verfestigter Materialien nicht geeignet sind. Dabei ist weiterhin zu beachten, daß auch die unzerkleinerten Zementsteinzylinder ein wesentlich ungünstigeres Verhältnis von Oberfläche zu Masse aufweisen als reale Bauteile. Die Zementsteinzylinder wiesen ein Oberflächen/Massenverhältnis von rd. 30 m²/t auf. Ein Bohrpfahl mit 2 m Durchmesser und einer Länge von 10 m hat dagegen lediglich eine Oberfläche von rd. 1 m²/t.

4.3.4 Langzeitelution

Bei den bisher dargestellten Ergebnissen wurden die Proben stets 24 Stunden eluiert. Daraus kann also nicht auf das Langzeitverhalten geschlossen werden. Um darüber Kenntnisse zu gewinnen, wurden Zementsteinzylinder bis zu 3 Wochen nach dem Trogverfahren ausgelaugt. Die Ergebnisse sind im Bild 6 dargestellt.

Im Bild wurden die eluierten Phenolmengen in Prozent des Gesamtgehalts über der Auslaugzeit in Tagen für unterschiedliche Wasserzementwerte aufgetragen. Man erkennt, daß die Prüfkörper zunächst verhältnismäßig viel Phenol an das Wasser abgeben. Die Kurven flachen dann ab, und die Auslaugung wird mit zunehmenden

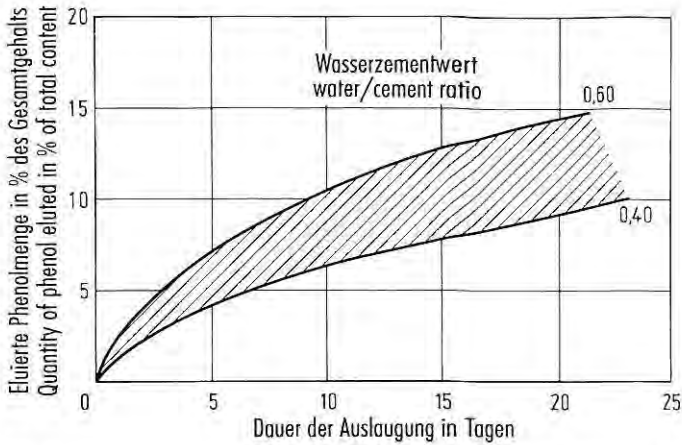


Bild 6 Abhängigkeit der eluierten Phenolmenge aus unzerkleinerten Zementsteinzylindern von der Auslaugdauer

Fig. 6 Dependence on leaching time in days of the quantity of phenol eluted from uncrushed hardened cement paste cylinders

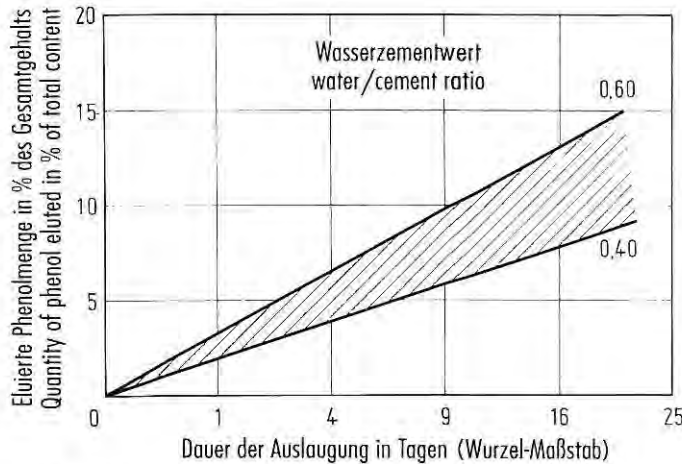


Bild 7 Abhängigkeit der eluierten Phenolmenge aus unzerkleinerten Zementsteinzylindern von der Auslaugdauer (Auslaugzeit im Wurzel-Maßstab)

Fig. 7 Dependence on leaching time in days of the quantity of phenol eluted from uncrushed hardened cement paste cylinders (leaching time in square root scale)

der Zeit immer geringer. Wird die Auslaugzeit im \sqrt{t} -Maßstab aufgetragen, ergeben die eluierten Phenolmengen in Prozent des Gesamtgehalts in etwa lineare Abhängigkeiten (Bild 7).

Sich im \sqrt{t} -Maßstab linear abbildende Auslaugvorgänge sind charakteristisch für diffusionskontrollierte Prozesse [29]. Dieses Ergebnis bedeutet unter anderem für den Auslaugprozeß, daß erst nach der vierfachen Zeit eine Verdopplung der eluierten Schadstoffmenge erfolgt. Aus Bild 7 geht weiterhin hervor, daß die diffusionskontrollierte Auslaugung näherungsweise im Nullpunkt des Zeitdiagramms einsetzte. Das bedeutet, daß für den hier untersuchten Fall die Erstelution („wash off“), vermutlich aufgrund der vergleichsweise geringen äußeren Oberfläche der verfestigten Prüfkörper, nur einen untergeordneten Einfluß auf die Gesamtelution hat.

4.3.5 Art der Bindung

Bei früheren Untersuchungen zur Bindung von Schwermetallen durch Verfestigen mit Zement war festgestellt worden, daß einzelne Schwermetalle vom Zementstein chemisch gebunden werden [15-20]. Um zu klären, wie das Phenol im Zementstein fixiert wird, wurden Zementsteinzylinder nach einer Hydratationszeit von 28 Tagen grob zerkleinert. Aus dem zerkleinerten Material wurde die Porenlösung mit einem Druck bis zu 5000 bar ausgepreßt [32,33]. In der Lösung wurden die Konzentrationen der Alkalioxide, des Calciumoxids und des Phenols bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tafel 2 zusammengestellt.

Aus Tafel 2 geht hervor, daß der Gehalt an Oxiden im Porenwasser mit steigendem Wasserzementwert abnimmt. Die gemessenen Konzentrationen liegen in einem Bereich, der auch von anderen Autoren gefunden wurde [32,33]. Auch die Konzentration des Phenols im Porenwasser fällt ab wenn der Wasserzementwert erhöht wird.

Das wesentliche Ergebnis besteht jedoch darin, daß die Konzentration des Phenols im Porenwasser gegenüber der Konzentration im Anmachwasser (1 g/l) zugenommen hat. Im Porenwasser des Zementsteins mit einem Wasserzementwert von 0,40 hat sich die Phenolkonzentration beispielsweise verdoppelt. Aus der Kenntnis, daß bis zum Abbruch der Hydratation durch Auspressen etwa 50% des Anmachwassers durch chemische Reaktion im Zementstein bereits gebunden waren, läßt sich aus der Erhöhung der Phenolkonzentration im Porenwasser mit fortschreitender Hydratation des Zement-

Tafel 2 Gehalt an Alkali- und Calciumoxid sowie an Phenol im Porenwasser; Angaben in g/l

Table 2 Content of alkaline and calcium oxides and of phenol in the pore water; data in g/l

Bestandteile/constituent	Wasserzementwert/w/c-ratio		
	0,40	0,50	0,60
Natriumoxid/sodium oxide	3,2	2,4	1,8
Kaliumoxid/potassium oxide	35,7	24,7	17,8
Calciumoxid/calcium oxide	0,03	0,03	0,01
Phenol/phenol	2,0	1,9	1,7

steins darauf schließen, daß das Phenol vom Zementstein chemisch nicht gebunden wird (Abschnitt 2) und demzufolge in ursprünglicher Menge und damit erhöhter Konzentration im Porenwasser vorliegt. Daraus folgt, daß die zuvor nachgewiesene Immobilisierung des Phenols bei den unzerkleinerten Zementsteinzylindern auf die Einkapselung in das feste und dichte Zementsteingefüge zurückzuführen ist.

Der Anstieg der Phenolkonzentration kann somit auch zur Abschätzung des zum jeweiligen Zeitpunkt chemisch gebundenen Wassers und damit des Hydratationsgrads des Zements herangezogen werden. Im vorliegenden Fall ergab sich im Versuchsalter von 28 Tagen ein Hydratationsgrad von rd. 80%, der realistisch erscheint [34,35]. Darauf wird hier jedoch nicht näher eingegangen.

5 Untersuchungen an Teerstraßenaufbruch

5.1 Versuchsmaterial

Für die Untersuchungen stand ein Teersplitt zur Verfügung, der eine ungünstige Sieblinie nahe der unteren Begrenzung des Sieblinienbereichs nach ZTVT-StB86 [36] aufwies. Im Bild 8 ist der Siebdurchgang in Gew.-% über der Korngröße aufgetragen. Das Bild zeigt den zulässigen Sieblinienbereich nach ZTVT-StB86 und die Sieblinie des Teersplitts bei Anlieferung (Dreiecke). Da der Teersplitt im angelieferten Zustand nur schlecht verdichtet werden konnte, wurden 20 Gew.-% Rheinsand 0/2 mm zugegeben, wodurch sich eine Sieblinie etwa in der Mitte des vorgeschriebenen Bereichs (Vierecke) ergab. Dieses Gemisch erwies sich als gut verdichtbar.

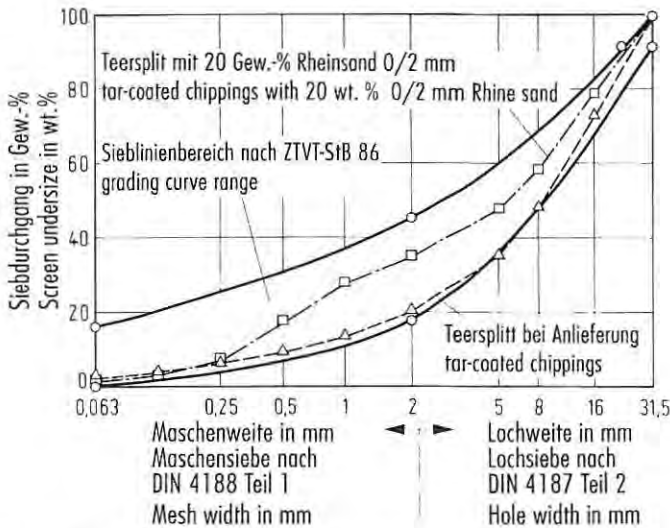


Bild 8 Sieblinienbereich nach ZTVT-StB 86, Sieblinie von Teersplitt und von Teersplitt mit Rheinsand

Fig. 8 Grading curve range as specified in ZTVT-StB 86, grading curve of tarred chippings as delivered and of tarred chippings with Rhine sand

5.2 Prüfkörper

Mit dem gut verdichtbaren Gemisch wurde der optimale Wasseranspruch zu 5,5% bei einem Zementgehalt von 9 Gew.-% ermittelt [37]. Danach wurden Proctorzylinder mit Zementgehalten von 6 bis 12 Gew.-% hergestellt, an denen die Druckfestigkeit ermittelt und aus denen die mit dem Teer eingebrachten Phenole und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) ausgelaugt wurden.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Druckfestigkeit

Bild 9 gibt die 28-d-Druckfestigkeiten der Proctorzylinder in Abhängigkeit vom Zementgehalt wieder. In das Bild wurde auch, als schraffiertes Feld, der von der ZTVT-StB86 [36] vorgeschriebene Festigkeitsbereich zum Vergleich eingezeichnet.

Man erkennt, daß der verfestigte Teersplitt mit Zementgehalten zwischen etwa 4,5 und 8 Gew.-% die Festigkeitsanforderungen einhält, mit 9 bzw. 12 Gew.-% jedoch übersteigt. Solche Überschreitungen sind nach ZTVT-StB86 zulässig [36], wenn die Tragschicht nach dem Einbau gekerbt wird. Wie im Abschnitt 2 erläutert, sind Festigkeit und Gefügedichtigkeit des verfestigten Körpers die wichtigste Voraussetzung für eine langfristig sichere Einbindung von Schadstoffen. Dies muß bei den Regelungen in der ZTVT zusätzlich berücksichtigt werden, wenn schadstoffbelastete Zuschläge Verwendung finden.

5.3.2 Phenolkonzentrationen im Eluat

Zur Erzielung einer ausreichenden Festigkeit und Dichtigkeit muß der erforderliche Zementgehalt entsprechend gewählt werden. Um den Einfluß des Zementgehalts auf die Eluierbarkeit von Teerstraßen-

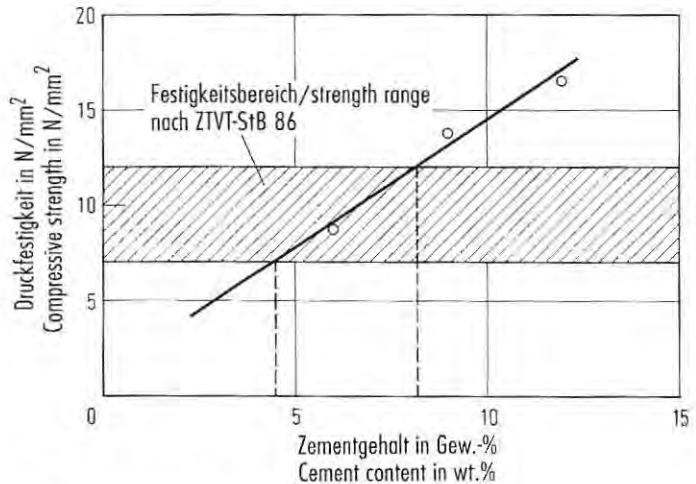


Bild 9 Druckfestigkeit zementverfestigten Teersplitts

Fig. 9 Compressive strength of cement stabilized tarred chippings

Tafel 3 Phenolkonzentrationen in Eluaten von unverfestigtem und mit Zement verfestigtem Teersplitt; Angaben in mg/l

Table 3 Phenol concentrations in eluates from unstabilized tarred chippings and from tarred chippings stabilized with cement; data in mg/l

Elutionsverfahren	Teersplitt unverfestigt	Teersplitt verfestigt			
		Probenvorbereitung	Zementgehalt in Gew.-%		
			6	9	12
DEV S4	0,9	gebrochen < 10 mm	0,9	1,3	1,0
Trog	0,8	gebrochen < 10 mm	0,8	1,1	0,9
		Proctorzylinder, unverändert	0,03	0,04	0,03

aufbruch zu prüfen, wurde der unverfestigte und der mit Zement verfestigte Teersplitt nach unterschiedlichen Verfahren ausgelaugt.

Die Ergebnisse sind in Tafel 3 zusammengestellt. Die verwendeten Elutionsverfahren sind in der linken Spalte aufgeführt.

Im Auslaugwasser des unverfestigten Teersplitts wurde eine Konzentration von 0,8 bis 0,9 mg/l als Phenolindex bestimmt [38]. Das mit 6 bis 12 Gew.-% Zement verfestigte und danach wieder zerkleinerte Material ergab sehr ähnliche, insgesamt etwas höhere Konzentrationen, die sich zu einem gemeinsamen Mittelwert von 1,0 mg/l zusammenfassen lassen. Diese geringfügig erhöhte Phenolelution ist vermutlich auf die größere Wasserlöslichkeit der Phenolate im alkalischen Porenwasser (Abschnitt 4.3.1) zurückzuführen.

Vergleicht man diese Werte mit denen unzerkleinerter Prüfkörper (letzte Zeile), so zeigt auch dieser Versuch, daß durch eine Prüfung am nachträglich zerkleinerten Verfestigungskörper keine praxisrelevante Bewertung der Immobilisierung möglich ist. Aus den unzerkleinerten Proctorzylindern wurden nur 0,03 bis 0,04 mg Phenol je Liter ausgelaugt. Zieht man mangels anderer Grenzwerte den Grenzwert der Deponieklasse 2 zur Orientierung heran, so ist festzustellen, daß der derzeit maximalzulässige Phenolindex von 0,1 mg/l deutlich unterschritten wird.

5.3.3 Wasserdurchlässigkeit

Die Proctorzylinder aus zementverfestigtem Teersplitt wurden zudem mit der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Durchflußapparatur geprüft. Die Proctorzylinder mit einem Zementgehalt von 9 bzw. 12 Gew.-% waren so dicht, daß selbst nach einer Prüfdauer von wenigstens 47 Tagen mit einem Prüfdruck von 4 bar kein Wasser durch die Körper hindurchgepreßt werden konnte. Dagegen war der Prüfkörper mit 6 Gew.-% Zement so porös, daß mit einer sehr geringen Wassersäule von 50 cm Wasser durch die Probe hindurchtrat; danach stellte sich eine Durchflußrate von rd. 10 l/h ein.

Das Ergebnis mit der Durchflußapparatur zeigt, daß die Verfestigung des Teersplitts mit nur 6 Gew.-% Zement zu keinem ausreichend dichten Gefüge führt, kennlich an einem Durchlässigkeitsbeiwert k von 2×10^{-5} m/s. Ein Durchlässigkeitsbeiwert von 10^{-9} m/s, der ein ausreichend dichtes Gefüge kennzeichnet [15-20] (Abschnitt 3.3), wurde dagegen mit einem Zementgehalt von 9 bzw. 12 Gew.-% sicher erreicht. Da das Gefüge der in dem hier beschriebenen Versuch hergestellten Körper so dicht war, daß die Durchlässigkeitsbeiwerte nicht gemessen werden konnten, wurden sie aus der an gespaltenen Proctorzylindern ermittelten Wassereindringtiefe berechnet [39]. Die Durchlässigkeitsbeiwerte sind im Bild 10 über dem zugehörigen Zementgehalt aufgetragen. Die für die Berechnung erforderlichen Daten sind im Bild mit angegeben.

Aus der Darstellung geht der bestimmende Einfluß des Zementgehalts auf den Durchlässigkeitsbeiwert und damit auf die Dichtigkeit des im Proctorkörper verfestigten Materials hervor. Durch den mit 6 Gew.-% Zement verfestigten Prüfkörper mit dem im Versuch fest-

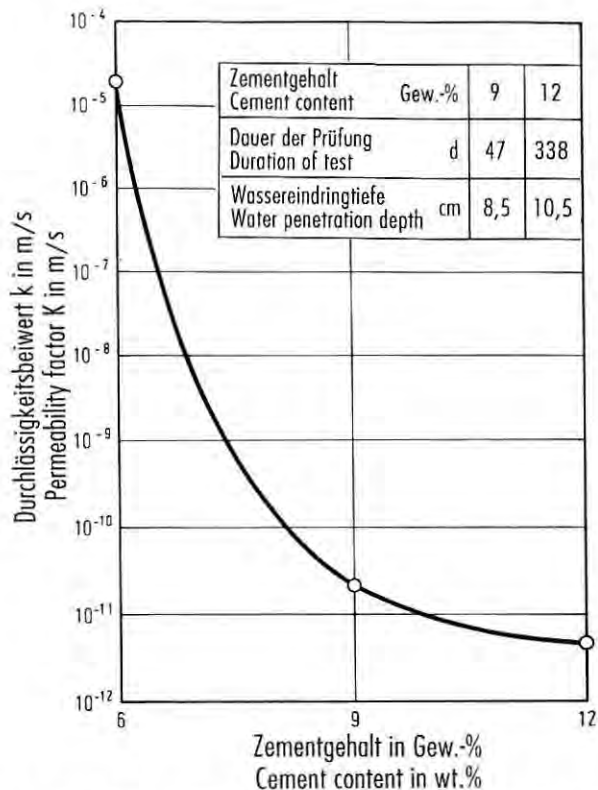


Bild 10 Einfluß des Zementgehalts verfestigten Teersplitts auf den Durchlässigkeitsbeiwert k

Fig. 10 Influence of the cement content of stabilized tarred chippings on the permeability factor k

gestellten k-Wert von $2 \cdot 10^{-5}$ m/s trat Wasser bereits unter dem geringen Druck von 50 cm Wassersäule hindurch. Wurde der Zementgehalt auf 9 Gew.-% erhöht, so fiel der Durchlässigkeitsbeiwert um fast 6 Zehnerpotenzen auf $2 \cdot 10^{-11}$ m/s ab. Ein solcher Körper ist so dicht, daß selbst mit einem Druck von 4 bar nach einer Prüfdauer von 47 Tagen eine Wassereindringtiefe von nur 8,5 cm ermittelt werden konnte. Eine weitere Steigerung des Zementgehalts, etwa auf 12 Gew.-%, scheint selbst unter den erhöhten Anforderungen des Umweltschutzes nicht erforderlich zu sein.

5.3.4 PAK-Konzentrationen im Eluat

Zu den Untersuchungen gehörte auch die Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), die nur in sehr geringem Maß wasserlöslich sind und zudem zur Sorption an Feststoffoberflächen neigen [40]. Die Elution von gebrochenen Prüfkörpern nach DEV S4 führte zu trüben Eluaten. Bestimmt man die PAK-Konzentration im Filtrat, kann nur deren sehr niedriger wasserlöslicher Anteil bestimmt werden. Wurde die Bestimmung in Teil-

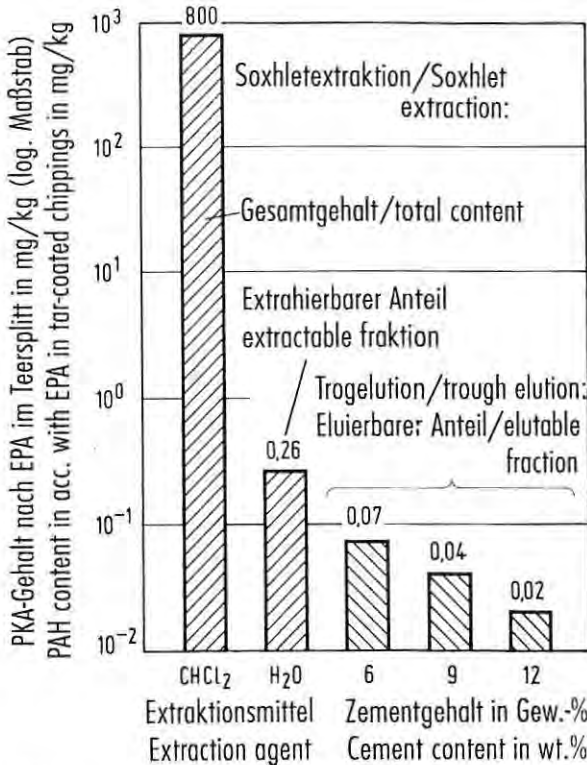


Bild 11 Gesamtgehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nach EPA, ihr extrahierbarer und eluierbarer Anteil

Fig. 11 Total content of polycyclic aromatic hydrocarbons as specified in EPA; the extractable and elutable fraction

volumina des ungefilterten trüben Eluats durchgeführt, so ergaben sich stark streuende Ergebnisse. Das war offenbar auf die sehr inhomogene Verteilung der Schwebstoffe im Eluat zurückzuführen. Da die im Abschnitt 5.3.2 analysierten, an ungebrochenen Proctorzylindern gewonnenen Eluate völlig klar waren, wurde auf eine weitergehende Untersuchung von Eluaten aus gebrochenem Material wegen der Schwierigkeit einer wirklichkeitsnahen und reproduzierbaren Eluatvorbereitung verzichtet.

Nach der Trinkwasserverordnung [41] ist der Gehalt von 6 PAKs in Wasser zu bestimmen [42]. In den USA wird von der Environmental Protection Agency (EPA) die Bestimmung von 16 PAKs gefordert [43]. In den hier vorgestellten Untersuchungen wurden die Eluate nach beiden Vorschriften untersucht. Für die Bestimmung des Gesamtgehalts wurde der Teersplitt 24 Stunden nach Soxhlet mit Dichlormethan extrahiert. Zum Vergleich wurde der Teersplitt auch mit Wasser nach Soxhlet extrahiert. Die Ergebnisse sind im Bild 11 zusammen mit den eluierten Anteilen dargestellt.

Die beiden linken Säulen geben den PAK-Gehalt des unbehandelten Teersplitts, die drei rechten Säulen den aus zementverfestigtem Teersplitt eluierbaren Anteil wieder. Bei der Extraktion mit Dichlormethan wurde das teerhaltige Bindemittel des Straßenaufbruchs praktisch vollständig gelöst. Der ermittelte PAK-Gehalt von 800 mg/kg stellt daher den Gesamtgehalt des Teersplitts an den 16 PAKs dar. Die zweite Säule demonstriert, daß mit Wasser selbst nach dem Soxhletverfahren ein nur sehr geringer Anteil der PAKs von 0,26 mg/kg extrahierbar ist. Das ist vermutlich auf die geringe Wasserlöslichkeit der PAKs zurückzuführen [40].

Die mit Wasser eluierbare Menge nahm mit dem Zementgehalt der verfestigten Körper ab, wie aus den drei rechten Säulen hervorgeht. Selbst aus der verhältnismäßig undichten Probe mit einem Zementgehalt von 6 Gew.-% wurden nur 0,07 mg/kg ausgelaugt. Wurde der Zementgehalt auf 9 bzw. 12 Gew.-% erhöht, so fiel der eluierte Anteil auf 0,04 bzw. 0,02 mg/kg ab. Betrachtet man statt der 16 PAKs nach EPA nur die 6 PAKs nach der Trinkwasserverordnung [41], so konnte lediglich das Fluoranthren bestimmt werden. Das Eluat der mit 6 Gew.-% Zement verfestigten Probe erreichte mit 0,2 µg/l gerade den Grenzwert.

6 Empfehlungen für die Praxis

Schadstoffe können in dauerhaft festen und gefügedichteten zementverfestigten Gesteinskörpern langfristig sicher eingebunden werden. Die Einbindung beruht im wesentlichen auf einer Immobilisierung im Gesteinskörper, die dadurch sichergestellt ist, daß angreifende auslaugende Medien die Schadstoffe nicht oder nur in sehr geringen Raten erreichen. In bestimmten Fällen kann durch chemische Bindungen bzw. durch eine chemisch-physikalische Sorption eine vollständige oder teilweise Bindung der Schadstoffe erreicht werden. Derart verfestigte Schadstoffe können entweder als Baustoffe, z.B. im Straßenbau, verwendet oder ohne zusätzliche Schutzmaßnahmen deponiert werden [18, 19]. Die über lange Zeiträume erforderliche Festigkeit und Dichtigkeit kann durch Kurzzeiteignungsprüfungen nachgewiesen werden. Zum Nachweis zulässiger Aus-

laugraten eignet sich das Trogverfahren, in dem sowohl die Erstelution des verfestigten Körpers als auch die im wesentlichen diffusionskontrollierte weitere Elution ermittelt werden können. Für letzteres ist unter Umständen eine Verlängerung des üblicherweise durchgeführten 24-Stunden-Versuchs auf mehrere Tage zu empfehlen.

Die erforderliche Dichtigkeit kann im Kurzzeitversuch mit Standardverfahren zur Bestimmung der Gaspermeation [21] oder der Wasserdurchlässigkeit [15] nachgewiesen werden. Bei Einhaltung der geforderten Grenzwerte in diesen Eignungsprüfungen vor der Verfestigungsmaßnahme und durch entsprechende Kontrollen bei der Ausführung kann eine langfristig zuverlässige Einbindung der Schadstoffe sichergestellt werden.

7 Zusammenfassung

7.1 Bei der Erneuerung von Straßen fallen große Mengen an Teerstraßenbruch an, die einer Wiederverwendung zugeführt werden sollten. Der Bruch weist eine große neue Oberfläche auf, aus der umweltrelevante Phenole und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) ausgelaugt werden können. Um zu prüfen, ob die auslaugbaren Phenole durch eine Zementverfestigung immobilisiert werden können, wurden Untersuchungen mit wasserlöslichem Phenol durchgeführt. Dazu wurden Zementsteinzylinder aus PZ 35F mit einem Wasserzementwert von 0,40 bis 0,60 hergestellt. Das Anmachwasser enthielt stets 1000 mg Phenol/l. Die Zementsteinzylinder wurden auf eine Korngröße kleiner 10 mm gebrochen und nach DEV S4 und nach einem Trogverfahren ausgelaugt. Außerdem wurden die unebrochenen Zylinder nach dem Trogverfahren eluiert.

7.2 Es zeigte sich, daß die ausgelaugte Phenolmenge mit dem Wasserzementwert, d.h. mit zunehmender Porosität, zunahm. Die Phenolkonzentration im Eluat des gebrochenen Zementsteins lag zwischen rd. 18 und 31 mg/l. Dabei unterschieden sich die Ergebnisse verschiedener Elutionsverfahren praktisch nicht. Aus dem unebrochenen Zementstein wurden dagegen nur 0,7 bis 1,4 mg/l ausgelaugt. Die Einwaage an gebrochenem Material enthielt 30 bis 40 mg Phenol und die der unebrochenen Zylinder 430 bis 530 mg Phenol. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß der Vorgang der Elution diffusionskontrolliert ist. Der Diffusionsstrom eines aus einem Festkörper austretenden Stoffes wird durch die Konzentrationsdifferenz zwischen dem Festkörper und dem anstehenden Wasser, der Dichtigkeit des Festkörpers und der Oberfläche des Körpers bestimmt. Wurden die Zementzylinder gebrochen, so wurde dadurch die äußere Oberfläche von 460 cm² auf rd. 5 000 cm² erhöht. Die Elutionsrate stieg dementsprechend an. Daraus ist abzuleiten, daß durch das Brechen zusätzliche Oberflächen für das Auslaugwasser erschlossen werden, die im unebrochenen Zustand nicht auslaugbar sind.

7.3 Um die Art der Bindung des Phenols zu bestimmen, wurden Zementsteinproben ausgepreßt. Im ausgepreßten Porenwasser war die Phenolkonzentration höher als im Anmachwasser. Daraus kann

geschlossen werden, daß das Phenol vom Zementstein weder chemisch gebunden noch physikalisch adsorbiert wird. Ein ausreichend hoher Widerstand gegen Auslaugen kann aber durch ein entsprechend dichtes Gefüge erzeugt werden.

7.4 In weiteren Untersuchungen wurde das Auslaugverhalten von zementverfestigtem Teersplitt untersucht. Der Teersplitt wies eine ungünstige Kornverteilung auf, die mit 20 Gew.-% Rheinsand 0/2 mm verbessert wurde. Dieses Gemisch wurde bei optimalem Wasseranspruch nach DIN 18 127 mit 6 bis 12 Gew.-% Zement verfestigt. Die 28-d-Druckfestigkeiten überschritten den nach ZTVT-StB86 vorgeschriebenen Festigkeitsbereich teilweise. Solche Überschreitungen sind in der Regel für eine langfristig sichere Einbindung von Schadstoffen notwendig, erfordern jedoch ein Kerben der Tragschicht nach dem Einbau.

7.5 Im Eluat des unverfestigten Teersplitts wurde eine Phenolkonzentration als Phenolindex von 0,8 bis 0,9 mg/l bestimmt. Wurde der Teersplitt mit Zement verfestigt und wieder zerkleinert, so stieg der Phenolindex geringfügig auf 1 mg/l an. Aus den unzerkleinerten Prüfkörpern wurden dagegen nur 0,03 bis 0,04 mg/l ausgelaugt.

7.6 Die im Teersplitt enthaltenen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe verhielten sich ähnlich wie die Phenole. Von den 16 in den USA gemäß der Environmental Protection Agency (EPA) zu analysierenden PAKs waren 800 mg/kg im Teersplitt vorhanden. Davon waren 0,26 mg/kg mit Wasser nach Soxhlet extrahierbar. Der eluierbare Anteil nahm mit dem Zementgehalt ab. Selbst bei einem Zementgehalt von 6 Gew.-% wurden nur 0,07 mg/kg ausgelaugt. Aus den mit 9 bzw. 12 Gew.-% Zement verfestigten Stoffen wurden sogar nur 0,04 bzw. 0,02 mg/kg eluiert. Von den 6 nach der Trinkwasserverordnung geforderten PAKs konnte lediglich das Fluoranthen zu 0,2 µg/l im Eluat des mit 6 Gew.-% verfestigten Teersplitts bestimmt werden.

7.7 Eine Auslaugung umweltrelevanter Bestandteile wird durch Einbinden mit Zement weitgehend vermieden. Deshalb kann Teerstraßenaufbruch als Baustoff im Straßenbau verwendet und damit verwertet werden.

7 Summary

7.1 Large quantities of broken material from tarred roads are produced during road renewing, and these ought to be re-used. The broken material has a large new surface area from which the environmentally relevant phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) can be leached. Investigations were carried out with water-soluble phenol to test whether the leachable phenols can be immobilized by stabilization with cement. For this purpose hardened cement paste cylinders were prepared from Portland cement typ PZ 35 F with water/cement ratios of 0.40 to 0.60. In each case the mixing water contained 1 000 mg phenol per litre. The hardened cement paste cylinders were crushed to a particle size less than 10 mm and lea-

ched out as specified in DEV S4 and by a trough method. The uncrushed cylinders were also eluted by the trough method.

7.2 It was found that the quantities of phenol leached out increased with the water/cement ratio, i. e. with increasing porosity. The phenol concentration in the eluate from the crushed hardened cement paste lay between about 18 and 31 mg/l and there were practically no differences between the results from the different methods of elution. On the other hand only 0.7 to 1.4 mg/l were leached from the uncrushed hardened cement paste. The samples of crushed material used contained 30 to 40 mg phenol while the uncrushed cylinders contained 430 to 530 mg phenol. The results indicate that the elution process is diffusion-controlled. The diffusion flow of a substance escaping from a solid body is governed by the difference between its concentrations in the solid body and in the surrounding water, by the impermeability of the solid body, and by the surface area of the body. If the cement cylinder is crushed then the external surface area is increased from 460 cm² to about 5000 cm². There is a corresponding increase in elution rate. From this it can be deduced that the crushing opens up additional areas to the leaching water which cannot be leached out in the uncrushed state.

7.3 Samples of hardened cement paste were pressed out in order to determine the nature of the binding of the phenol. The phenol concentration in the pore water which has been pressed out was higher than in the mixing water. From this it can be concluded that the phenol is neither chemically combined nor physically adsorbed by the hardened cement paste. However, adequate resistance to leaching can be achieved by an appropriately impermeable structure.

7.4 Further tests were carried out to investigate the leaching behaviour of cement-stabilized tarred chippings. The tarred chippings had an unsuitable particle size distribution which was improved by adding 20 wt. % 0/2 mm Rhine sand. The mix was stabilized with 6 to 12 wt. % cement at the optimum water demand as specified in DIN 18 127. In some cases the 28 day compressive strengths exceed the strength range specified in ZTVT-StB 86. These excessive strengths are normally necessary to ensure safe long-term fixation of harmful materials, but do mean that the base course must be notched after laying.

7.5 A phenol concentration of 0.8 to 0.9 mg/l was measured as the phenol index in the eluate from the unstabilized tarred chippings. When the tarred chippings were stabilized with cement and then crushed again the phenol index increased slightly to 1 mg/l. On the other hand only 0.03 to 0.04 mg/l were leached from the uncrushed test pieces.

7.6 The polycyclic aromatic hydrocarbons contained in the tarred chippings behaved similarly to the phenols. The 16 PAHs for which analysis is required by the Environmental Protection Agency (EPA) were present in the tarred chippings at the level of 800 mg/kg. Of this 0.26 mg/kg could be extracted with water in a Soxhlet-apparatus. The elutable fraction decreased with increasing cement content. Even with a cement content of 6 wt. % only 0.07 mg/kg were leached out, and of the substances stabilized with 9 and 12 wt. % cement only 0.04 and 0.02 mg/kg respectively were eluted. Of the 6 PAHs required by the drinking water regulations the only one found

was fluoranthene at a level of 0.2 µg/l in the eluate of the tarred chip-pings stabilized with 6 wt. % cement.

7.7 Any leaching of environmentally relevant constituents is substantially avoided by fixing them with cement. This means that broken material from tarred roads can be used as a building material for road building and therefore turned to good use.

SCHRIFTTUM / LITERATURE

- [1] Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (Abfallgesetz — AbfG) vom 27. August 1986. BGBl. I, S. 1410.
- [2] Glet, W., und F. Rode: Die Wiederverwendung von Ausbauasphalten durch Bindung mit Bitumenemulsionen. *Bitumen* 51 (1989) H. 2, S. 65/70.
- [3] Schmidt, M., und G. Spanka: Verwertung von leerhaltigem Ausbauasphalt in hydraulisch gebundenen Tragschichten — Verminderung des Schadstoffaustrags. *Straße Autobahn* 41 (1990) H. 3, S. 118/122.
- [4] Murr, K.: Baustoff-Recycling. *Umwelt* 19 (1989) H. 4, S. 179/182.
- [5] Collin, G., und M. Zander: Teer und Pech. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 4. Aufl., Bd. 22, S. 411/446. Verlag Chemie, Weinheim-Deerfeld Beach, Fla.-Basel 1982.
- [6] Peffekoven, W.: Umweltverträgliche Wiederverwendung von Straßenbaustoffen. *Entsorgungsprax.* 4 (1981) H. 4, S. 46.
- [7] Arcos, J. C., und M. F. Argus: *Chemical Induction of Cancer*. Academic Press, New York 1974.
- [8] Münch, D.: Der Untergrund von Asphaltstraßen. *Umwelt* 21 (1991) H. 11/12, S. 664/665.
- [9] Potschka, V.: Wiederverwendung von leerhaltigem Asphalt. *Straßen-Tiefbau* 43 (1989) H. 7/8, S. 28.
- [10] Schmidt, M.: Verwertung von Müllverbrennungsrückständen zur Herstellung zementgebundener Baustoffe. *beton* 38 (1988) H. 6, S. 238/245, sowie *Beton-technische Berichte* 1986-88, S. 159/174, Beton-Verlag, Düsseldorf 1989.
- [11] Schmidt, M., und P. Vogel: Stoffeigenschaften von HGT mit Altbeton und Altasphalt. *Straßen-Tiefbau* 42 (1988) H. 1, S. 5/10, und H. 2, S. 19/25.
- [12] DIN 38 414, Teil 4 (10.84): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4). 13. Lieferung, Beuth-Verlag, Berlin-Köln.
- [13] *Stahleisen Prüfblatt 1780-71 (05.72): Untersuchung des Auslaugverhaltens von Hochofenschlacke*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf.
- [14] *Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA): Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Beseitigung von Abfällen — EW/77. Müll- und Abfallbeseitigung*, Bd. 2, Verfahren 1855, MüA 2/6 Lfg. XII/77, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- [15] Rechenberg, W., und S. Sprung: Ein neues Verfahren zur Prüfung der Auslaugbarkeit umweltrelevanter Spurenelemente bei der Verwertung zementgebundener Abfallstoffe. 4. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik, Konstanz, 6. bis 9.4.1987, in: B. Welz (Hrsg.): 4. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik. Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen 1987.